

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08134 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 3/091**, 3/093, 3/095, 4/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08285

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 2001 (18.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 35 801.2 22. Juli 2000 (22.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG** trading as **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PEUCHERT, Ulrich** [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Strasse 16, 55294 Bodenheim (DE). **KUNERT, Christian** [DE/DE]; Wallaustrasse 45, 55118 Mainz (DE). **BARTSCH, Reiner** [DE/DE]; Mozartstrasse 16a, 95643 Tirschenreuth (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SCHOTT GLAS**; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BOROSILICATE GLASS WITH HIGH CHEMICAL RESISTANCE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BOROSILICATGLAS HOHER CHEMISCHER BESTÄNDIGKEIT UND DESSEN VERWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a borosilicate glass with high chemical resistance, with a composition (in wt. %, based on oxide) of SiO₂ 70 - 77; B₂O₃ 6 - <11.5; Al₂O₃ 4 8.5; Li₂O 0 - 2; Na₂O 4 - 9.5; K₂O 0 - 5; with Li₂O + Na₂O + K₂O 5 - 11; MgO 0 - 2; CaO 0 - 2; with MgO + CaO 0 - 3; ZrO₂ 0 - < 0.5 and CeO₂ 0 - 1. The glass is particularly suitable as a pharmaceutical primary packaging.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO₂ 70 - 77; B₂O₃ 6 - <11,5; Al₂O₃ 4 - 8,5; Li₂O 0 - 2; Na₂O 4 - 9,5; K₂O 0 - 5; mit Li₂O + Na₂O + K₂O 5 - 11; MgO 0 - 2; CaO 0 - 2; mit MgO + CaO 0 - 3; ZrO₂ 0 - <0,5; CeO₂ 0 - 1. Das Glas ist besonders geeignet für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel.

WO 02/08134 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Borosilikatglas hoher chemischer Beständigkeit und dessen Verwendungen

Die Erfindung betrifft ein Borosilikatglas hoher chemischer Beständigkeit sowie dessen Verwendungen.

Für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, eingesetzt werden, werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe Beständigkeit sowohl gegenüber sauren als auch gegenüber alkalischen Medien aufweisen. Zudem müssen solche Einschmelzgläser in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten an die verwendeten chemisch hochbeständigen Metalle bzw. Legierungen angepaßt sein. Dabei ist es erwünscht, daß der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient nahe bei bzw. geringfügig unter dem des einzuschmelzenden Metalls liegt, damit sich im Glas beim Abkühlen der Verschmelzung Druckspannungen aufbauen, die zum einen eine hermetische Abdichtung garantieren und zum anderen den Aufbau von Zugspannungen im Glas, welche das Auftreten von Spannungsrißkorrosion fördern würden, verhindern. Bei der Verwendung von Fe- Ni- Co-Legierungen, z. B. Vaccon® 11 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von $5,4 \times 10^{-6}/\text{K}$, oder Zirconium ($\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/\text{K}$) oder Zirconiumlegierungen werden als Einschmelzgläser für Glas-Metall-Verschmelzungen Gläser mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen > 5 und $6,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ benötigt.

Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit eines Glases ist die Verarbeitungstemperatur V_A , bei der die Viskosität des Glases 10^4 dPas beträgt. Sie soll niedrig sein, da bereits geringfügige V_A -Erniedrigungen zu einer deutlichen Senkung der Herstellkosten führen, da die Schmelztemperaturen abgesenkt werden können. Darüber hinaus ist auch bei der Herstellung der Glas-Metall-Verschmelzung ein möglichst niedriger V_A von Vorteil, da dann eine Überhitzung der zu verschmelzenden Teile vermieden werden kann, weil entweder bei niedrigerer Temperatur oder in kürzerer Zeit verschmolzen werden kann. Schließlich kann bei der Verwendung von Gläsern mit niedrigerem V_A vermieden werden, daß es durch Verdampfung und Rückkondensation von Glaskomponenten zu einer Störung der Verschmelzung und im ungünstigsten Fall zu un dichten Verschmelzungen kommt. Weiter ist auch das Verarbeitungsbereich eines Glases, d. h. die Temperaturdifferenz von der Verarbeitungstemperatur V_A bis zur Erweichungstemperatur E_w , der Temperatur, bei der die Viskosität des

Glases $10^{7,6}$ dPas beträgt, wesentlich. Der Temperaturbereich, in dem ein Glas verarbeitet werden kann, wird auch als "Länge" des Glases bezeichnet.

Auch für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel wie Ampullen oder Fläschchen werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegenüber sauren und alkalischen Medien und insbesondere eine sehr hohe hydrolytische Beständigkeit aufweisen. Weiter ist ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient vorteilhaft, da er für eine gute Temperaturbeständigkeit sorgt.

Weiter ist das physikochemische Verhalten des Glases bei seiner Weiterverarbeitung von Bedeutung, da es Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes bzw. auf dessen Verwendungsmöglichkeiten hat.

Wird eine Vorform aus alkalihaltigem Borosilikatglas, z. B. ein Rohr, zu Behältnissen wie Ampullen oder Fläschchen heiß weiterverarbeitet, so kommt es zur Verdampfung leicht flüchtiger Alkaliborate. Die Ausdampfprodukte kondensieren in kälteren Regionen, das heißt auf den Behältnissen entstehen Niederschläge, die sich nachteilig auf deren hydrolytische Beständigkeit auswirken. Daher ist dieser Erscheinung insbesondere für Verwendungen des Glases im Pharmabereich, beispielsweise als Pharmaprimärpackmittel, von Nachteil.

In der Patentliteratur sind bereits Gläser beschrieben, die hohe chemische Beständigkeiten aufweisen, die jedoch insbesondere bezüglich ihrer hydrolytischen Beständigkeit noch Verbesserungswürdig sind und/oder die zu hohe Verarbeitungstemperaturen und/oder nicht die gewünschten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

Die Patentschrift DE 42 30 607 C 1 stellt chemisch hoch resistente Borosilikatgläser vor, die mit Wolfram verschmelzbar sind. Sie besitzen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von höchstens $4,5 \times 10^{-6}/K$ und ausweislich der Beispiele Verarbeitungstemperaturen $\geq 1210^{\circ}C$.

Auch die in der Offenlegungsschrift DE 37 22 130 A1 beschriebenen Borosilikatgläser besitzen eine niedrige Dehnung von höchstens $5,0 \times 10^{-6}/K$.

Die Gläser der Patentschrift DE 44 30 710 C1 weisen einen relativ hohen SiO_2 -Anteil, nämlich > 75 Gew.-% und > 83 Gew.-% $SiO_2 + B_2O_3$ in Verbindung mit ei-

nem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 8$, und wenig Al_2O_3 auf, was sie zwar chemisch hoch beständig macht, jedoch zu nachteilig hohen Verarbeitungstemperaturen führt. Diese Gläser mit teilweise hohen ZrO_2 -Anteilen (bis zu 3 Gew.-%) sowie die ZrO_2 -haltigen Borosilikatgläser der Patentschrift DD 301 821 A7 besitzen ebenfalls niedrige thermische Dehnungen von höchstens $5,3 \times 10^{-6}/\text{K}$ bzw. $5,2 \times 10^{-6}/\text{K}$ und sind insbesondere aufgrund ihrer ZrO_2 -Anteile zwar sehr beständig gegenüber Laugen, aber auch relativ kristallisationsanfällig.

Die Gläser der DE 198 42 942 A1 und DE 195 36 708 C1 weisen mit einer Zugehörigkeit zur hydrolytischen, zur Säure- und zur Laugenklasse 1 sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Jedoch gelten auch für sie aufgrund ihrer ZrO_2 -Anteile die genannten Nachteile.

Bei den Gläsern des Standes der Technik wird außerdem bei der Heißweiterverarbeitung von vorgeformten Glaskörpern das beschriebene Problem der Alkaliverdampfung auftreten.

Dieses Problem wird auch in der BaO-freie Laboratoriumsgläser beschreibenden DE 33 10 846 A1 weder angesprochen noch gelöst.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas zu finden, das hohe Anforderungen sowohl an die chemische Beständigkeit, das heißt Zugehörigkeit zur Laugenklasse 2 oder besser, zur hydrolytischen Klasse 1 und zur Säureklasse 1, als auch an die Verarbeitbarkeit erfüllt und das eine geringe Alkaliverdampfung aufweist.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Glas gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen SiO_2 -Gehalt von 70 bis 77 Gew.-%, bevorzugt von 70,5 bis 76,5 Gew.-% SiO_2 auf. Höhere Anteile würden die Verarbeitungstemperatur zu weit anheben und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu weit absenken. Bei einem weiteren Absenken des SiO_2 -Gehaltes würde sich insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtern. Besonders bevorzugt ist ein SiO_2 -Gehalt von < 75 Gew.-%.

Das Glas enthält 6 bis <11,5 Gew.-%, bevorzugt 6,5 - < 11,5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 11 Gew.-% B_2O_3 . B_2O_3 führt zur Erniedrigung der Verarbeitungstemperatur und der Schmelztemperatur bei gleichzeitiger Verbesserung

der hydrolytischen Beständigkeit. B_2O_3 bindet nämlich die im Glas vorhandenen Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein. Während bei niedrigeren Gehalten die Schmelztemperatur nicht weit genug abgesenkt würde und die Kristallisationsneigung zunehmen würde, würde bei höheren Gehalten die Säurebeständigkeit verschlechtert.

Das erfindungsgemäße Glas enthält zwischen 4 und 8,5 Gew.-%, bevorzugt bis 8 Gew.-%, Al_2O_3 . Diese Komponente bindet ähnlich wie B_2O_3 die Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein und wirkt positiv auf die Kristallisationsbeständigkeit ein. Bei geringeren Gehalten würde sich die Kristallisationsneigung dementsprechend erhöhen und würde es, insbesondere bei hohen B_2O_3 -Gehalten, zu einer erhöhten Alkaliverdampfung kommen. Zu hohe Gehalte würden sich nachteilig in einer Erhöhung der Verarbeitungs- und Schmelztemperatur bemerkbar machen.

Wesentlich für die erfindungsgemäßen Gläser sind die Anteile der einzelnen Alkalioxide in folgenden Grenzen:

Die Gläser enthalten 4 – 9,5 Gew.-%, bevorzugt 4,5 – 9 Gew.-% Na_2O . Sie können bis zu 5 Gew.-% K_2O sowie bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-% Li_2O enthalten. Die Summe der Alkalioxide liegt zwischen 5 und 11 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5,5 und 10,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 7,5 und < 10,5 Gew.-%. Die Alkalioxide senken die Verarbeitungstemperatur der Gläser und sind maßgeblich für die Einstellung der thermischen Ausdehnung verantwortlich. Oberhalb der jeweiligen Obergrenzen würden die Gläser zu hohe Koeffizienten der thermischen Ausdehnung aufweisen. Darüberhinaus würde durch zu hohe Anteile der Komponenten die hydrolytische Beständigkeit verschlechtert. Ferner empfiehlt sich auch aus Kostengründen eine Beschränkung des Einsatzes von K_2O und Li_2O auf die angegebenen Maximalgehalte. Andererseits würde ein zu geringer Gehalt an Alkalioxiden zu Gläsern mit zu niedriger thermischer Ausdehnung führen und die Verarbeitungs- und Schmelztemperaturen erhöhen. In Hinblick auf die Kristallisationsbeständigkeiten der Gläser ist der Einsatz von mindestens zwei Arten von Alkalioxiden bevorzugt. Bereits geringe Mengen an Li_2O oder/und K_2O im Bereich weniger zehntel Gew.-% können die Diffusion der am Aufbau der Kristallphase beteiligten Komponenten/Baugruppen zum Keim hin behindern und somit positiv auf die Entglasungsstabilität Einfluß nehmen.

Als weitere Komponenten kann das Glas die zweiseitigen Oxide MgO mit 0 - 2 Gew.-%, bevorzugt 0 - 1 Gew.-%, und CaO mit 0 – 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0 – 2 Gew.-% vorzugsweise 0 - < 2 Gew.-%, enthalten. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und < 3 Gew.-%. Die beiden Komponenten variieren die "Länge des Glases", also den Temperaturbereich, in dem das Glas verarbeitbar ist. Durch die unterschiedlich stark netzwerkverändernde Wirkung dieser Komponenten kann durch den Austausch dieser Oxide gegeneinander das Viskositätsverhalten an die Anforderungen des jeweiligen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahrens angepaßt werden. CaO und MgO setzen die Verarbeitungstemperatur herab und sind fest in die Glasstruktur gebunden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Beschränkung auf niedrige CaO-Gehalte die Verdampfung leichtflüchtiger Natrium- und Kaliumboratverbindungen bei der Heißformgebung herabsetzt. Dies ist von besonderer Bedeutung bei Al₂O₃-Gehalten, während bei hohen Al₂O₃-Gehalten vergleichsweise hohe CaO-Anteile toleriert werden. CaO verbessert die Säurebeständigkeit. Letzteres gilt auch für die Komponente ZnO, die mit bis zu 1 Gew.-% im Glas enthalten sein kann. Weiter kann das Glas bis zu 1,5 Gew.-% SrO und bis zu 1,5 Gew.-% BaO enthalten, was die Entglasungsbeständigkeit erhöht. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 2 Gew.-%. Vorzugsweise ist das Glas frei von SrO und BaO. Insbesondere für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel ist es vorteilhaft, wenn das Glas BaO-frei ist.

Weiter kann das Glas farbgebende Komponenten, bevorzugt Fe₂O₃, Cr₂O₃, CoO, mit jeweils bis zu 1 Gew.-% enthalten, wobei auch die Summe dieser Komponenten 1 Gew.-% nicht überschreiten soll. Das Glas kann auch bis zu 3 Gew.-% TiO₂ enthalten. Diese Komponente wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn bei speziellen Einsatzgebieten des Glases eine Beschädigung einer Glas-Metall-Verschmelzung durch UV-Strahlung oder die Freisetzung von UV-Strahlung verhindert werden soll.

Das Glas kann bis zu < 0,5 Gew.-% ZrO₂ enthalten, wodurch sich eine Verbesserung in der Laugenbeständigkeit ergibt. Der ZrO₂-Gehalt ist auf diesen geringen Maximalwert beschränkt, da bei höheren Anteilen sich zum einen die Verarbeitungstemperatur zu sehr erhöhen würde. Zum anderen steigt mit hohen ZrO₂-Gehalten die Gefahr von Glasfehlern, da möglicherweise Partikel des schwerlöslichen ZrO₂-Rohstoffes unaufgeschmolzen bleiben und ins Produkt gelangen.

Das Glas kann bis zu 1 Gew.-% CeO_2 enthalten. In niedrigen Konzentrationen wirkt CeO_2 als Läutermittel, in höheren Konzentrationen verhindert es die Verfärbung des Glases durch radioaktive Strahlung. Mit einem solchen CeO_2 -haltigen Glas ausgeführte Verschmelzungen können daher auch nach radioaktiver Belastung noch visuell auf eventuelle Beschädigungen wie Risse oder Korrosion des Leitungsdrähtes kontrolliert werden. Noch höhere CeO_2 -Konzentrationen verteuern das Glas und führen zu einer unerwünschten gelb-bräunlichen Eigenfärbung. Für Verwendungen, bei denen die Fähigkeit, durch radioaktive Strahlung bedingte Verfärbungen zu vermeiden, nicht wesentlich ist, ist ein CeO_2 -Gehalt zwischen 0 und 0,3 Gew.-% bevorzugt.

Das Glas kann bis zu 0,5 Gew.-% F^- enthalten. Dadurch wird die Viskosität der Schmelze erniedrigt, was die Läuterung beschleunigt.

Das Glas kann neben den bereits erwähnten CeO_2 und Fluoriden, beispielsweise CaF_2 mit üblichen Läutermitteln wie Chloriden, beispielsweise NaCl , und/oder Sulfaten, beispielsweise Na_2SO_4 oder BaSO_4 , geläutert werden, die in üblichen Mengen, das heißt je nach Menge und verwendetem Typ des Läutermittels in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-% im fertigen Glas anzutreffen sind. Wenn As_2O_3 , Sb_2O_3 und BaSO_4 nicht eingesetzt werden, sind die Gläser bis auf unvermeidliche Verunreinigungen As_2O_3^- , Sb_2O_3^- und BaO -frei, was insbesondere für ihre Verwendung als Pharmaprimärpackmittel vorteilhaft ist.

Beispiele

Es wurden 12 Beispiele erfindungsgemäßer Gläser (A) sowie drei Vergleichsbeispiele (V) aus üblichen Rohstoffen erschmolzen.

Die Gläser wurden folgendermaßen hergestellt: Die Rohstoffe wurden abgewogen und gründlich gemischt. Das Glasgemenge wurde bei ca. 1600 °C eingeschmolzen und anschließend in Stahlformen gegossen.

In Tabelle 1 sind die jeweilige Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis), der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$], die Transformationstemperatur T_g [°C], die Erweichungstemperatur E_w , die Verarbeitungstemperatur V_A [°C], die der Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas entspricht, die Temperatur bei der Viskosität 10^3 dPas L_3 [°C] und die Differenz $L_3 - V_A$ [K], die Dichte

[g/cm³] und die Hydrolytische, die Säure- und die Laugenbeständigkeit der Gläser angegeben.

Die chemischen Beständigkeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

- die Hydrolytische Beständigkeit H nach DIN ISO 719. Angegeben ist jeweils das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als µg Na₂O / g Glasgrieß. Der maximale Wert für ein chemisch hoch resistentes Glas der Hydrolytischen Klasse 1 sind 31 µg Na₂O/g.
- die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in mg/dm². Der maximale Abtrag für ein säurebeständiges Glas der Säureklasse 1 sind 0,70 mg/dm².
- Die Laugenbeständigkeit L nach DIN ISO 695. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in µg/dm². Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 1 (schwach laugenlöslich) beträgt 75 mg/dm². Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 2 (mäßig laugenlöslich) beträgt 175 mg/dm².

Die Anforderungen der Klasse 1 für H und S und wenigstens 2 für L sind bei den erfindungsgemäßen Gläsern erfüllt. Sie weisen somit sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Insbesondere bei der für pharmazeutische Zwecke besonders wichtigen hydrolytischen Beständigkeit weisen sie mit Werten, die innerhalb von H = 1 außergewöhnlich niedrig sind, nämlich Basenäquivalenten von ≤ 12 µg Na₂O/g, hervorragende Ergebnisse auf.

Ihre niedrigen Verarbeitungstemperaturen V_A von höchstens 1180 °C charakterisieren ihre gute und kostengünstige Verarbeitbarkeit.

Die erfindungsgemäßen Gläser sind hervorragend geeignet für alle Anwendungszwecke, bei denen chemisch hoch beständige Gläser benötigt werden, z. B. für Laboranwendungen, für Chemieanlagen, beispielsweise als Rohre.

Die Gläser besitzen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen > 5,0 und $6,0 \times 10^{-6}/K$, in bevorzugter Ausführungsform von wenigstens $> 5,2 \times 10^{-6}/K$ und in besonders bevorzugter Ausführungsform zwischen > 5,3 und $5,9 \times 10^{-6}/K$, was insbesondere über den Alkaligehalt variierbar ist. Damit ist ihre lineare Ausdehnung gut an die von Fe-Co-Ni-Legierungen, z. B. Vacon[®]11

($\alpha_{20/300} = 5,4 \times 10^{-6}/K$), und an Zirconium ($\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/K$) angepaßt, und die Gläser sind für Glas-Metall-Verschmelzungen mit diesen chemisch hoch beständigen Metallen bzw. Legierungen geeignet. Mit ihrer eigenen hohen chemischen Beständigkeit sind sie daher besonders geeignet für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung eingesetzt werden, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, oder auch als Druckschaugläser, Gläser für Schaufenster in Stahldruckgefäßen, in denen auch chemisch aggressive Substanzen unter Druck gehalten werden.

Die Gläser sind geeignet für Lot- und Einschmelzgläser und als Mantelglas für Glasfasern.

Tabelle 1

Zusammensetzungen (im Gew.-% auf Oxidbasis) und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern (A) und Vergleichsgläsern (V)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO ₂	74,1	74,6	74,0	75,6	76,1	73,0	73,0	76,1
B ₂ O ₃	10,6	10,7	10,6	8,3	8,4	10,4	9,0	7,0
Al ₂ O ₃	5,7	5,8	5,7	6,3	5,7	5,6	6,9	6,9
Li ₂ O	0,2	1,0	---	0,15	---	0,2	0,7	1,0
Na ₂ O	8,0	6,5	8,4	8,3	8,45	5,0	7,0	5,0
K ₂ O	---	---	---	---	---	4,5	2,0	4,0
MgO	---	---	---	---	---	---	0,5	---
CaO	1,4	1,4	1,3	1,35	1,35	1,3	0,5	---
ZrO ₂	---	---	---	---	---	---	0,2	---
CeO ₂	---	---	---	---	---	---	0,2	---
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,31	5,05	5,35	5,39	5,33	5,55	5,84	5,68
Tg [°C]	562	530	574	562	585	556	545	530
Ew [°C]	787	767	805	783	807	811	753	774
V _A [°C]	1136	1129	1137	1167	1170	1146	1138	1175
L ₃ [°C]	n.b.	n.b.	1349	1397	n.b.	n.b.	n.b.	1415
L ₃ -V _A [K]	n.b.	n.b.	212	230	n.b.	n.b.	n.b.	240
ρ [g/cm ³]	2,350	2,340	2,360	2,361	2,360	2,360	2,362	2,353
H [μ g Na ₂ O/g]	10	12	9	7	7	10	12	9
S[mg/dm ²]	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	0,6	0,8	0,5
L [mg/dm ²]	102	102	104	90	85	107	83	86

n.b. = nicht bestimmt

Fortsetzung Tabelle 1

	A9	A10	A11	A12	V1	V2	V3
SiO ₂	71,0	71,0	76,1	71,0	72,8	73,3	71,9
B ₂ O ₃	11,0	11,0	10,4	11,0	11,5	11,5	8,9
Al ₂ O ₃	8,0	8,0	4,0	8,0	3,5	3,5	7,0
Li ₂ O	0,5	---	---	1,0	---	1,0	1,3
Na ₂ O	5,0	8,5	5,0	8,5	5,5	8,5	5,5
K ₂ O	4,5	---	4,5	---	4,5	---	1,6
MgO	---	---	---	---	---	---	---
CaO	---	1,5	---	0,5	2,2	2,2	1,8
ZrO ₂	---	---	---	---	---	---	2,0
CeO ₂	---	---	---	---	---	---	---
α _{20/300} [10 ⁻⁶ /K]	5,68	5,42	5,34	5,90	5,73	5,97	5,42
Tg [°C]	531	579	568	533	568	540	540
Ew [°C]	758	754	793	715	769	791	765
V _A [°C]	1149	1159	1155	1071	1130	1125	1144
L3 [°C]	1384	1390	1365	1284	n.b.	n.b.	n.b.
L3-V _A [K]	235	231	210	213	n.b.	n.b.	n.b.
ρ[g/cm ³]	2,328	2,321	2,343	2,363	2,381	2,394	2,380
H [µg Na ₂ O/g]	11	8	8	12	n.b.	n.b.	10
S[mg/dm ²]	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	n.b.	0,6	0,6
L [mg/dm ²]	135	133	105	118	n.b.	n.b.	62

n.b. = nicht bestimmt

Die erfindungsgemäßen Gläser weisen geringe Temperaturunterschiede zwischen L3, der Temperatur bei der Viskosität 10^3 dPas, und V_A , der Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas, auf, nämlich weniger als 250 K. Dies ist für die Weiterverarbeitung heißgeformter Glasprodukte vorteilhaft, da die Alkaliverdampfung herabgesetzt wird. Sie ist nämlich, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, nicht nur abhängig von der Verarbeitungstemperatur V_A , sondern auch vom weiteren Viskositätsverlauf zu geringeren Viskositäten hin.

Abbildung 1 zeigt für 2 erfindungsgemäße Beispielgläser (A3 und A4) das Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung. Aufgetragen sind der Masseverlust [%] gegen \log (Viskosität [dPas]). Die Glasproben zeigen bei Aufheizung bei konstanter Heizrate ab ca. 1000 °C einen geringen Masseverlust, der wie massenspektrometrische Untersuchungen bzw. röntgenographische Untersuchungen am Kondensationsprodukten aus dem Schmelzprozeß zeigen, auf die Verdampfung von Alkaliboraten zurückzuführen ist. Die Abbildung verdeutlicht, daß für eine Minimierung der Alkaliverdampfung eine geringe Temperaturdifferenz $L3 - V_A$ erwünscht ist.

Noch besser werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung durch eine quantitative Charakterisierung der Alkaliverdampfung mittels spektrometrischer Methoden verdeutlicht. Ein solches optisches Detektionsverfahren weist bei einem einfacheren und störungsunanfälligerem Versuchsaufbau eine höhere Meßempfindlichkeit auf. So wurden zeitabhängige Spektrometermessungen an einigen Beispiel- und Vergleichsgläsern durchgeführt. Die Spektrometermessungen werden an erhitzten rotierenden zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von ca. 4 mm mit einem Vielkanal-Spektrometer Zeiss MMS1 durchgeführt. Angeregt durch die Wärmezufuhr eines Gasbrenners emittieren die aus dem Glas austretenden Alkaliionen Licht spezifischer Wellenlänge unter anderem bei ca. 589 nm (Na), 767 nm (K) bzw. 670 nm (Li). Die jeweiligen Signale nehmen mit zunehmender Versuchsdauer, die ungefähr proportional zum Energieeintrag ist und die auch eine entsprechend abnehmende Viskosität der Proben bedeutet, kontinuierlich zu.

Unter Berücksichtigung der molaren Anteile der Alkalioxide Na_2O , K_2O und Li_2O im Glas beobachtet man in den Gläsern über den gesamten Versuchszeitraum eine qualitative Abhängigkeit der Intensitäten I bei gleichen Versuchszeitpunkten gemäß $I(K) > I(Na) > I(Li)$, das heißt Kaliumborate verdampfen leichter als Natriumborate, während Lithiumborate vergleichweise schwer aus erhitztem Borosilikatglas verdampfen.

Tabelle 2 zeigt exemplarische Spektrometerdaten für die Gläser A8 – A12 und V1 – V2. Für deren Zusammensetzungen wird auf Tabelle 1 verwiesen. Sämtliche in Tabelle 2 aufgeführten Zahlenwerte stellen Mittelwerte über 7 Messungen

an unterschiedlichen Proben aus demselben Gußstück dar. Die Intensitäten der Beispiele A8, A9 und A11 werden in Relation zu den Intensitätswerten von V1 angegeben. Die Intensitäten von A10 und A12 und V3 wurden in Relation zu V2 gesetzt. I (Li) von A8 und A9 ist nicht angegeben, da der Bezugswert fehlt, da V1 Li-frei ist. I (Li) von A8 und A9 ist in I (Gesamt) von A8 und A9 aber berücksichtigt.

I (Gesamt) ergibt sich aus der Formel $I (\text{Gesamt}) = I (\text{Na}) + I (\text{K}) \times 0,65 + I (\text{Li}) \times 2,09$.

Diese Formel wird üblicherweise für die Berechnung von Kennzahlen der Oberflächenresistenzen von Ampullen und Fläschchen gemäß ISO 4802-2 verwendet. Hier werden die Alkalien flammenfotometrisch bestimmt und das Ergebnis als Äquivalent Na_2O (ppm) angegeben. Die Faktoren entsprechen also den Verhältnissen der molaren Gewichte $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$.

In Tabelle 2 sind im einzelnen angegeben:

- $I (\text{Na})$; Zeitpunkt 3,5 s = Integrale Intensität des Natriumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s ≥ 1200 °C
- $I (\text{Na})$; Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Natriumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht
- $I (\text{K})$; Zeitpunkt 3,5 s = Integrale Intensität des Kaliumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s ≥ 1200 °C
- $I (\text{K})$; Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Kaliumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht
- $I (\text{Li})$ 3,5 s = Integrale Intensität des Lithiumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s ≥ 1200 °C
- $I (\text{Li})$; Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Lithiumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem

die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht

I (Gesamt); Zeitpunkt 3,5 s

gemäß I (Gesamt) = I (Na) + I (K) x 0,65 + I (Li) x 2,09 berechnet

I (Gesamt); Zeitpunkt entsprechend V_A

gemäß I (Gesamt) = I (Na) + I (K) x 0,65 + I (Li) x 2,09 berechnet

Es handelt sich bei den Angaben um relative Intensitäten, jeweils in Relation zu der Intensität, die zu $I = 1,00$ gesetzt ist.

Ein Vergleich der Meßdaten aus Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Gläser geringere Intensitäten als die entsprechenden Vergleichsgläser zeigen. Da diese Messungen an wiedererhitzten Gußstücken durchgeführt werden, ist diese Meßmethode hervorragend geeignet, Aussagen über die Alkaliverdampfung, wie sie bei der Heißweiterverarbeitung von Vorformen, z. B. der Herstellung von Ampullen aus Glasrohr, auftritt, zu machen.

Die erfindungsgemäßen Gläser zeigen also eine herabgesetzte Alkaliverdampfung und sind daher hervorragend geeignet für die Herstellung von Pharmapräparaten, beispielsweise Ampullen.

Tabelle 2

Spektrometerdaten von Na (589 nm), Kalium (767 nm) und Li (670 nm); relative Intensitäten

	A8	A9	A11	V1
I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,80	0,87	1,00
I (Na); Zeitpunkt entsprechend V_A	0,94	0,84	0,93	1,00
I (K); Zeitpunkt 3,5s	0,78	0,76	0,89	1,00
I (K); Zeitpunkt entsprechend V_A	0,89	0,81	0,97	1,00
I (Li); Zeitpunkt 3,5 s			---	---
I (Li); Zeitpunkt entsprechend V_A			---	---
I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,81	0,88	1,00
I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend V_A	0,96	0,85	0,95	1,00

	A10	A12	V2	V3
I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,82	0,90	1,00	
I (Na); Zeitpunkt entsprechend V_A	0,96	0,92	1,00	
I (K); Zeitpunkt 3,5s	---	0,21	---	
I (K); Zeitpunkt entsprechend V_A	---	0,21	---	
I (Li); Zeitpunkt 3,5 s	---	0,98	1,00	
I (Li); Zeitpunkt entsprechend V_A	---	1,18	1,00	
I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,76	0,99	1,00	1,55
I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend V_A	0,91	0,97	1,00	1,74

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1) Borosilikatglas hoher chemischer Beständigkeit,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	70 – 77
B ₂ O ₃	6 – < 11,5
Al ₂ O ₃	4 – 8,5
Li ₂ O	0 – 2
Na ₂ O	4 – 9,5
K ₂ O	0 – 5
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5 – 11
MgO	0 – 2
CaO	0 – 2,5
mit MgO + CaO	0 – 3
ZrO ₂	0 – < 0,5
CeO ₂	0 – 1

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

2) Borosilikatglas nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	70,5 – 76,5
B ₂ O ₃	6,5 – < 11,5
Al ₂ O ₃	4 – 8
Li ₂ O	0 – 1,5
Na ₂ O	4,5 – 9
K ₂ O	0 – 5
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5,5 – 10,5
MgO	0 – 1

CaO	0 – 2
mit MgO + CaO	0 – 3
ZrO ₂	0 – < 0,5
CeO ₂	0 – 1

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

3) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
 daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SrO	0 – 1,5
BaO	0 – 1,5
mit SrO + BaO	0 – 2
ZnO	0 – 1

4) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
 daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ + CoO	0 - 1
TiO ₂	0 - 3

5.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
 daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von As₂O₃ und Sb₂O₃.

6) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5
 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen > 5 und $6,0 \times 10^{-6}/K$, insbesondere zwischen > 5,3 und $5,9 \times 10^{-6}/K$, und einer Verarbeitungstemperatur V_A von höchstens 1180 °C.

7) Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Verschmelzglas für Fe-Co-Ni-Legierungen.

- 8) Verwendung des Borosilikatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Geräteglas für Laboranwendungen und für den Chemieanlagenbau.
- 9) Verwendung des Borosilikatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT, L, 01/08285A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/095 C03C4/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 297 02 816 U (SCHOTT GLASWERKE) 10 April 1997 (1997-04-10) examples 7,8,12-14	1-6,8,9
X	JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10 March 1992 (1992-03-10) abstract; examples 1-6,8	1-6,8,9
X	JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26 September 1991 (1991-09-26) abstract; example 1	1-6
X	DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12 January 1989 (1989-01-12) cited in the application page 2, line 33 -page 4, line 7; examples 1-3,5	1-9
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 October 2001

30/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08285

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08 333136 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 17 December 1996 (1996-12-17) abstract; example 5 -----	1,4,5,7
X	DE 44 30 710 C (JENAER GLASWERK GMBH) 2 May 1996 (1996-05-02) cited in the application example 28; table 3 -----	1,4,5, 7-9
X	DE 33 10 846 A (OWENS ILLINOIS INC) 27 September 1984 (1984-09-27) cited in the application claims -----	1-6,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08285

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 29702816	U	10-04-1997	DE	29702816 U1		10-04-1997
JP 04074731	A	10-03-1992	NONE			
JP 03218940	A	26-09-1991	JP	2113592 C		21-11-1996
			JP	8022762 B		06-03-1996
DE 3722130	A	12-01-1989	DE	3722130 A1		12-01-1989
			BR	8803047 A		10-01-1989
			DE	3875168 D1		12-11-1992
			EP	0297255 A2		04-01-1989
			JP	1018939 A		23-01-1989
			JP	1787632 C		10-09-1993
			JP	4078571 B		11-12-1992
			US	4870034 A		26-09-1989
JP 08333136	A	17-12-1996	NONE			
DE 4430710	C	02-05-1996	DE	4430710 C1		02-05-1996
			AT	153009 T		15-05-1997
			DE	59500238 D1		19-06-1997
			EP	0699636 A1		06-03-1996
			JP	8067529 A		12-03-1996
			US	5599753 A		04-02-1997
DE 3310846	A	27-09-1984	DE	3310846 A1		27-09-1984

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte - **des Aktenzeichen**
PCT/EP 01/08285

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/095 C03C4/20																			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK																			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C03C																			
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen																			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data																			
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>--DE 297 02 816 U -(SCHOTT GLASWERKE) 10. April 1997 (1997-04-10) Beispiele 7,8,12-14 ---</td> <td>1-6,8,9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10. März 1992 (1992-03-10) Zusammenfassung; Beispiele 1-6,8 ---</td> <td>1-6,8,9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26. September 1991 (1991-09-26) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12. Januar 1989 (1989-01-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 -Seite 4, Zeile 7; Beispiele 1-3,5 ---</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	--DE 297 02 816 U -(SCHOTT GLASWERKE) 10. April 1997 (1997-04-10) Beispiele 7,8,12-14 ---	1-6,8,9	X	JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10. März 1992 (1992-03-10) Zusammenfassung; Beispiele 1-6,8 ---	1-6,8,9	X	JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26. September 1991 (1991-09-26) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	1-6	X	DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12. Januar 1989 (1989-01-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 -Seite 4, Zeile 7; Beispiele 1-3,5 ---	1-9		-/-	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.																	
X	--DE 297 02 816 U -(SCHOTT GLASWERKE) 10. April 1997 (1997-04-10) Beispiele 7,8,12-14 ---	1-6,8,9																	
X	JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10. März 1992 (1992-03-10) Zusammenfassung; Beispiele 1-6,8 ---	1-6,8,9																	
X	JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26. September 1991 (1991-09-26) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	1-6																	
X	DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12. Januar 1989 (1989-01-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 -Seite 4, Zeile 7; Beispiele 1-3,5 ---	1-9																	
	-/-																		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen																			
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie																			
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist																			
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist																			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <u>23. Oktober 2001</u>																			
Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <u>30/10/2001</u>																			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde ... Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016																			
Bevollmächtigter Bediensteter ... <u>Van Bommel, L</u>																			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	des Aktenzeichen
PC., L.	01/08285

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 08 333136 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 17. Dezember 1996 (1996-12-17) Zusammenfassung; Beispiel 5 ---	1,4,5,7
X	DE 44 30 710 C (JENAER GLASWERK GMBH) 2. Mai 1996 (1996-05-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 28; Tabelle 3 ---	1,4,5, 7-9
X	DE 33 10 846 A (OWENS ILLINOIS INC) 27. September 1984 (1984-09-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-6,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PC 01/08285

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 29702816	U	10-04-1997	DE	29702816 U1		10-04-1997
JP 04074731	A	10-03-1992		KEINE		
JP 03218940	A	26-09-1991	JP	2113592 C		21-11-1996
			JP	8022762 B		06-03-1996
DE 3722130	A	12-01-1989	DE	3722130 A1		12-01-1989
			BR	8803047 A		10-01-1989
			DE	3875168 D1		12-11-1992
			EP	0297255 A2		04-01-1989
			JP	1018939 A		23-01-1989
			JP	1787632 C		10-09-1993
			JP	4078571 B		11-12-1992
			US	4870034 A		26-09-1989
JP 08333136	A	17-12-1996		KEINE		
DE 4430710	C	02-05-1996	DE	4430710 C1		02-05-1996
			AT	153009 T		15-05-1997
			DE	59500238 D1		19-06-1997
			EP	0699636 A1		06-03-1996
			JP	8067529 A		12-03-1996
			US	5599753 A		04-02-1997
DE 3310846	A	27-09-1984	DE	3310846 A1		27-09-1984

THIS PAGE BLANK (USPTO)